

Use of dyes for shading optical brightenings

Publication number: DE3125495

Publication date: 1982-05-19

Inventor: ANDERS GUNTER (CH); RAMANATHAN
VISVANATHAN DR (CH); MOEBEL GILBERT (FR)

Applicant: CIBA GEIGY AG (CH)

Classification:

- international: C09B29/00; C09B29/08; D06L3/12; C09B29/00;
C09B29/06; D06L3/00; (IPC1-7): D06L3/12; C09B29/36;
C09B67/22

- european: C09B29/00H6; C09B29/08D; D06L3/12T2

Application number: DE19813125495 19810629

Priority number(s): CH19800005111 19800702; CH19800005250 19800709

Report a data error here

Abstract of DE3125495

Azo dyes of the formula where R1 is nitro, cyano, -COOR4, -CONR5R6, -SO2R4 or -SO2NR5R6, R2 is nitro, cyano, -COOR4, -CONR5R6, -SO2R4, -SO2NR5R6 or an unsubstituted or substituted arylazo group, R3 is hydrogen or alkyl, A and B are each hydrogen, halogen or alkyl, R4 is aryl, aralkyl, cycloalkyl or an aliphatic radical, and R5 and R6 are hydrogen, aryl, aralkyl, cycloalkyl or an aliphatic radical or together with the nitrogen atom a heterocyclic ring, can be used for shading optical brightenings, in particular on polyester, cellulose, cellulose acetate or cotton.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3125495 A 1

⑤① Int. Cl. 3:
D 06 L 3/12
C 09 B 67/22
C 09 B 29/36

②① Aktenzeichen: P 31 25 495.0
②② Anmeldetag: 29. 6. 81
②③ Offenlegungstag: 19. 5. 82

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
02.07.80 CH 5111-80 09.07.80 CH 5250-80

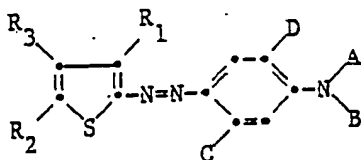
⑦① Anmelder:
CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel, CH

⑦④ Vertreter:
Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Zumstein jun.,
F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:
Anders, Gunter, 4153 Reinach, CH; Ramanathan,
Visvanathan, Dr., 4056 Basel, CH; Moebel, Gilbert, 68300
St.Louis-la-Chaussée, FR

⑤④ »Verwendung von Farbstoffen zur Nuancierung von optischen Aufhellungen«

Azofarbstoffe der Formel



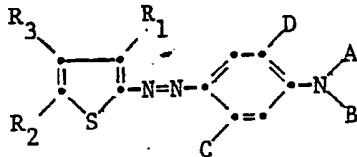
worin R₁ Nitro, Cyano, -COOR₄, -CONR₅R₆, -SO₂R₄ oder -SO₂NR₅R₆, R₂ Nitro, Cyano, -COOR₄, -CONR₅R₆, -SO₂R₄, -SO₂NR₅-R₆ oder eine unsubstituierte oder substituierte Arylazogruppe, R₃ Wasserstoff oder Alkyl, A und B Wasserstoff, Halogen oder Alkyl, R₄ Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest und R₅ und R₆ Wasserstoff, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bedeuten, können zur Nuancierung von optischen Aufhellungen, besonders auf Polyester, Cellulose, Celluloseacetat oder Baumwolle, verwendet werden. (31 25 495)

DE 3125495 A 1

DE 3125495 A 1

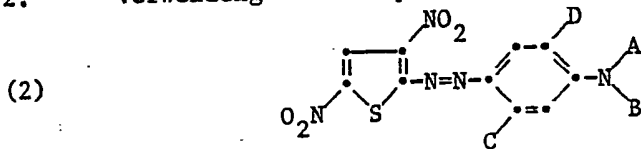
Patentansprüche

1. Verwendung von Azofarbstoffen der Formel



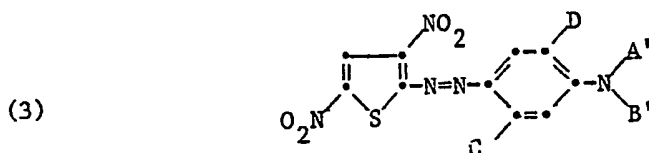
worin R_1 Nitro, Cyano, $-\text{COOR}_4$, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$, $-\text{SO}_2\text{R}_4$ oder $-\text{SO}_2\text{NR}_5\text{R}_6$, R_2 Nitro, Cyano, $-\text{COOR}_4$, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$, $-\text{SO}_2\text{R}_4$, $-\text{SO}_2\text{NR}_5\text{R}_6$ oder eine unsubstituierte oder substituierte Arylazogruppe, R_3 Wasserstoff oder Alkyl, A und B Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, C und D Wasserstoff, Halogen oder Alkyl, R_4 Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest und R_5 und R_6 Wasserstoff, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest oder R_5 und R_6 zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bedeuten, zur Nuancierung von optischen Aufhellungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1 von Azofarbstoffen der Formel



worin A, B, C und D die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. Verwendung nach Anspruch 2 von Azofarbstoffen der Formel



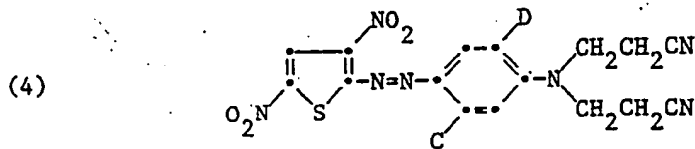
worin A' und B' Cyanalkyl mit 1-4 C-Atomen im Alkylteil, Acyloxyalkyl

3123433
29.08.81

2.

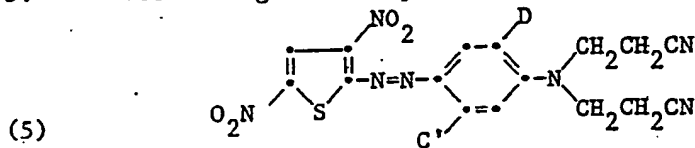
mit insgesamt 2 bis 6 C-Atomen, Alkoxycarbonylalkyl mit insgesamt 2 bis 6 C-Atomen oder Alkoxycarbonyloxyalkyl mit insgesamt 2 bis 6 C-Atomen und C und D Wasserstoff, Halogen oder Alkyl bedeuten.

4. Verwendung nach Anspruch 3 von Azofarbstoffen der Formel



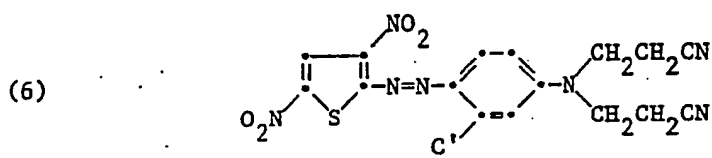
worin C und D Wasserstoff, Halogen oder Alkyl bedeuten.

5. Verwendung nach Anspruch 4 von Azofarbstoffen der Formel



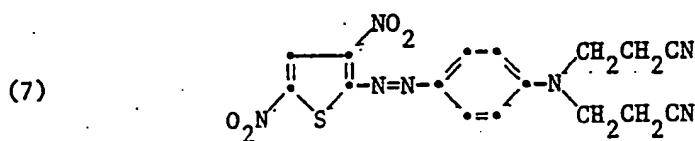
worin D Wasserstoff, Halogen oder Alkyl und C' Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten.

6. Verwendung nach Anspruch 5 von Azofarbstoffen der Formel



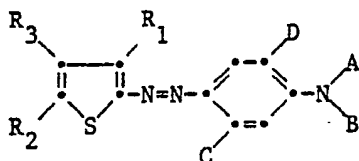
worin C' Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeutet.

7. Verwendung nach Anspruch 6 des Azofarbstoffes der Formel



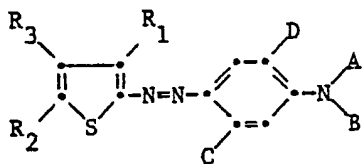
3.

8. Mischung bestehend aus einem optischen Aufheller und einem Azofarbstoff der Formel



worin R_1 Nitro, Cyano, $-\text{COOR}_4$, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$, $-\text{SO}_2\text{R}_4$ oder $-\text{SO}_2\text{NR}_5\text{R}_6$, R_2 Nitro, Cyano, $-\text{COOR}_4$, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$, $-\text{SO}_2\text{R}_4$, $-\text{SO}_2\text{NR}_5\text{R}_6$ oder eine unsubstituierte oder substituierte Arylazogruppe, R_3 Wasserstoff oder Alkyl, A und B Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, C und D Wasserstoff, Halogen oder Alkyl, R_4 Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest und R_5 und R_6 Wasserstoff, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest oder R_5 und R_6 zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bedeuten,

9. Das mit einer Mischung bestehend aus einem optischen Aufheller und einem Azofarbstoff der Formel



worin R_1 Nitro, Cyano, $-\text{COOR}_4$, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$, $-\text{SO}_2\text{R}_4$ oder $-\text{SO}_2\text{NR}_5\text{R}_6$, R_2 Nitro, Cyano, $-\text{COOR}_4$, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$, $-\text{SO}_2\text{R}_4$, $-\text{SO}_2\text{NR}_5\text{R}_6$ oder eine unsubstituierte oder substituierte Arylazogruppe, R_3 Wasserstoff oder Alkyl, A und B Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, C und D Wasserstoff, Halogen oder Alkyl, R_4 Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest und R_5 und R_6 Wasserstoff, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest oder R_5 und R_6 zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bedeuten, aufgehellte Material aus Polyester, Cellulose, Celluloseazetat oder Baumwolle.

5120455

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann - Dr. R. Koenigsberger
Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun.

PATENTANWÄLTE
ZUGELASSENE VERTRETER BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT
REPRESENTATIVES BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

CIBA-GEIGY AG

Basel (Schweiz)

. 4 .

1-12942/1+2

Verwendung von Farbstoffen zur Nuancierung von optischen Aufhellungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Farbstoffen zur Nuancierung von optischen Aufhellungen.

Beim Bleichen und optischen Aufhellen ist es eine oft geübte Methode, zur Verbesserung des Bleich- bzw. Aufhelleffektes Violett- oder Blaufarbstoffe mitzuverwenden. Wird ein derartiger Farbstoff gemeinsam mit einem optischen Aufheller appliziert, kann dies verschiedenen Zwecken dienen: a) es kann eine Weissgradsteigerung durch Kompensation des Gelbanteiles der Faser angestrebt werden, wobei der durch den Aufheller auf der Faser erzeugte Farbton weitgehend beibehalten wird; b) es kann mit besagtem Farbstoff eine Aenderung der Nuance des durch den Aufheller auf der Faser erzeugten Farbtons angestrebt werden, wobei auch hier versucht wird, zusätzlich noch eine Weissgradsteigerung zu erreichen und c) es kann mit einer sehr kleinen Menge Farbstoff eine wesentlich grössere Menge Aufheller ersetzt werden, um zu einem gewünschten Weissgrad zu gelangen. Man kann damit die jeweils gewünschte Nuance des Weisses einstellen.

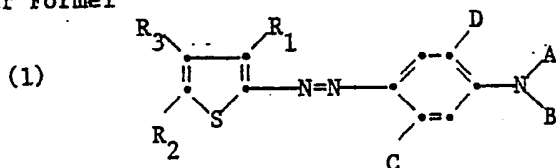
Besonders interessante Weisseffekte sind so auf Fasermaterialien mit hohem Grundweiss zu erreichen, bei denen die Erreichung eines geringen Zuwachses an Helligkeit (Weissgrad) einen erheblichen Mehraufwand im Bleich- bzw. Aufhellprozess bedeutet. Verfahrenstechnisch bereitet die Nuancierung beim Aufhellen in kontinuierlichen Verfahren (z.B. im Foulardthermverfahren) im allgemeinen keine Schwierigkeiten.

-2- .5.

Hingegen ergeben sich beim Nuancieren von optischen Aufhellungen hydrophober Fasern im Ausziehverfahren bei der Wahl geeigneter Dispersionsfarbstoffe erhebliche Schwierigkeiten: Verwendet man zur Erhöhung des Weisseffekts beim Aufhellen von Textilien (z.B. Polyester) Mischungen optischer Aufheller mit Azofarbstoffen, wie sie z.B. in der US-PS 3 762 859 oder DE-OS 2 236 300 vorgeschlagen werden, hat man zwar in der Regel keine Egalitätsprobleme zu erwarten, doch sind diese Farbstoffe gegenüber den oft gleichzeitig eingesetzten chemischen Bleichmitteln ungenügend stabil. Um auch in Gegenwart von Bleichmitteln nuancieren zu können, wurden verschiedentlich Mischungen optischer Aufheller mit bleichbeständigen Küpenfarbstoffen empfohlen; diese haben aber den Nachteil, dass sie keine egale Nuancierung ergeben.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ausgewählte Nuancierfarbstoffe zu finden, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Azofarbstoffe der Formel



worin R_1 Nitro, Cyano, $-\text{COOR}_4$, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$, $-\text{SO}_2\text{R}_4$ oder $-\text{SO}_2\text{NR}_5\text{R}_6$, R_2 Nitro, Cyano, $-\text{COOR}_4$, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$, $-\text{SO}_2\text{R}_4$, $-\text{SO}_2\text{NR}_5\text{R}_6$ oder eine unsubstituierte oder substituierte Arylazogruppe, R_3 Wasserstoff oder Alkyl, A und B Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, C und D Wasserstoff, Halogen oder Alkyl, R_4 Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest und R_5 und R_6 Wasserstoff, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest oder R_5 und R_6 zusammen mit dem Stickstoffatome einen heterocyclischen Ring bedeuten, sich besonders zur Nuancierung von optischen Aufhellungen eignen.

Als Arylazogruppe R_2 kommen z.B. aromatisch-carbocyclische Reste, insbesondere solche der Benzolreihe, die gegebenenfalls substituiert sein können, z.B. durch Halogen, $-\text{CN}$, Nitro-, Carbalkoxy,

3120400
29.08.81

- 8 - . 6 .

Trifluormethyl, Alkyl, Alkoxy, -SCN, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Aralkylsulfonyl, Carbamoyl oder Sulfamoyl.

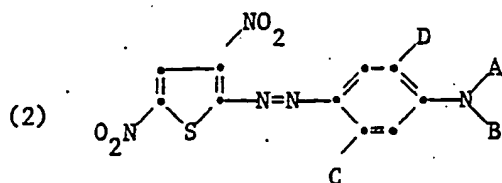
Alkylreste R_3 weisen 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome auf. Alkylreste A und B weisen 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome auf und können durch Chlor, Brom, Cyano, Phenyl, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkoxycarbonyl, Phenoxy-carbonyl, Alkylaminocarbonyl oder Alkoxy-carbonyloxy substituiert sein. Als Acyloxy kommen in Betracht Reste deren Acylteile sowohl aliphatische Reste als auch aromatische Reste der Benzolreihe sind; Alkoxy-carbonyl- und Alkoxy-carbonyloxygruppen weisen insgesamt 2 bis 7, vorzugsweise 2 bis 5 C-Atome auf. Halogenatome C und D sind Chlor- oder Brom-, vorzugsweise Chloratome.

Alkylreste C und D weisen 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome auf. Aryl-, Aralkyl- und Cycloalkylreste R_4 sind z.B. Phenyl, Benzyl, Phenäthyl, Phenylpropyl, Cyclohexyl und durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen substituiertes Cyclohexyl.

Als aliphatische Reste R_4 kommen in Betracht Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen.

Heterocyclische Ringe, die durch R_5 und R_6 gebildet werden können sind z.B. den Morpholino-, Piperidino- oder Pyrrolidinorest.

Im Rahmen der Azofarbstoffe der Formel (1) sind von Interesse solche der Formel



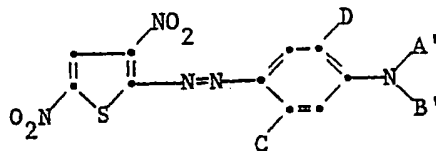
worin A, B, C und D die oben angegebene Bedeutung haben.

Von Bedeutung sind Azofarbstoffe der Formel

20.08.61

- 4 - . 7.

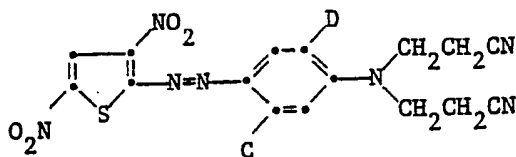
(3)



worin A' und B' Cyanalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylteil, Acyloxyalkyl mit insgesamt 2 bis 6 C-Atomen, Alkoxy-carbonylalkyl mit insgesamt 2 bis 6 C-Atomen oder Alkoxy-carbonyloxyalkyl mit insgesamt 2 bis 6 C-Atomen bedeuten und C und D die oben angegebene Bedeutung haben.

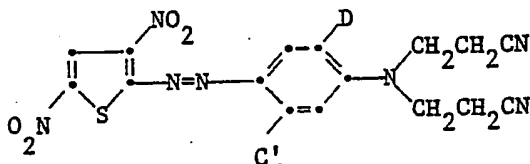
Vorteilhafte Azofarbstoffe entsprechen der Formel

(4)



sowie der Formel

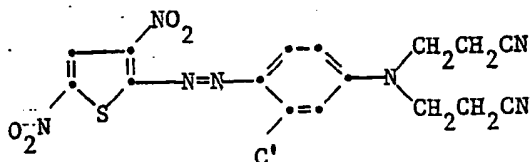
(5)



in welchen Formeln C und D die oben angegebene Bedeutung haben und C' für Wasserstoff, Chlor oder Methyl steht.

Von praktischer Bedeutung sind die Azofarbstoffe der Formel

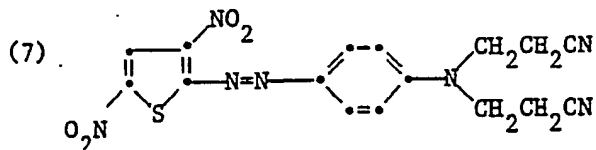
(6)



worin C' die oben angegebene Bedeutung hat, und besonders der Azofarbstoff der Formel

29.05.81

- 5 - . 8 .



Die erfindungsgemäss verwendbaren Azofarbstoffe zur Nuancierung von optischen Aufhellungen sind unter den zum Aufhellen verwendeten Färbebedingungen genügend bis völlig beständig gegenüber Bleichmitteln wie z.B. Natriumchlorit und Peroxidverbindungen und besitzen gute Egalisiereigenschaften. Sie sind in Kombination mit den optischen Aufhellern für alle in Frage kommenden Applikationsverfahren einsetzbar.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Azofarbstoffe der Formel (I) werden hauptsächlich zur Nuancierung von Aufhellungen auf Polyesterfasern und Polyesterfasergemischen eingesetzt.

Als genügend bis völlig bleichbeständig werden solche Färbungen erachtet, deren Farbtiefe bei Verwendung von 0.01 % Farbstoff bezogen auf das Fasergewicht ungeachtet einer möglichen Farbtonänderung im Chloritbleichbad oder Peroxidbleichbad nach den beschriebenen Verfahren auf nicht mehr als 50 % zurückgeht. Als Mass für die Farbtiefenänderung gilt beispielsweise eine einfache Farbabstandsformel, wie $\Delta E = (\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta Y^2)^{1/2}$ zwischen Färbung F und Blindfärbung B ohne Farbstoffzusatz.

Es bedeuten:

E = Farbdifferenz

$$\Delta x = x_F - x_B$$

$$\Delta Y = Y_F - Y_B$$

$$\Delta Y = Y_F - Y_B$$

wobei x und y die Farbwertanteile und Y der Hellbezugswert bedeuten, welche auf dem CIE - 2°, D 65 Farbsystem basieren.

Gleichwertig sind jedoch auch andere übliche Farbabstandsformeln, welche von der CIE empfohlen werden und auf einem von der

20.05.81

- 8 - . 9.

CIE anerkannten Farbsystem basieren, zum Beispiel auf dem a^* , b^* , L^* -Farbsystem.

Die Messung der Farbkennzahlen erfolgt an einem handelsüblichen Farbmessinstrument.

Die Berechnung der Farbtiefenänderung (T) in % erfolgt nach der Beziehung:

$$T \% = \frac{\Delta E_2 \cdot 100}{\Delta E_1}$$

ΔE_1 = Farbdifferenz zwischen Färbung und Blindfärbung, beide ohne Zusatz von bleichaktiver Substanz.

ΔE_2 = Farbdifferenz zwischen Färbung und Blindfärbung, beide mit Zusatz bleichaktiver Substanz.

Die Wahl der Farbstoffkonzentration von 0,01 % farbaktiver Substanz ist um ein Vielfaches höher als die in Kombination mit optischen Aufhellern bevorzugt eingesetzte Farbstoffkonzentration.

Dies ist notwendig, um die Bleichbeständigkeit der Färbungen messtechnisch und visuell reproduzierbar beurteilen zu können.

Als Färbungen mit Farbstoff werden sinngemäss. solche verstanden, welche mit 0,01 % Farbstoffgehalt bezogen auf farbaktive Wirksubstanz nach dem Ausziehverfahren unter HT Bedingungen auf z.B. Polyestergewebe (Terylene 540) nach folgender allgemeiner Vorschrift appliziert werden:

Flottenverhältnis 1:20

0,01 % Farbstoff

1 g/l des Adduktes von 35 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Stearyl-
alkohol

0120400
29.05.81

- 10 -

2 g/l Natriumchlorit 50%ig und
1 ml/l Ameisensäure 85%ig.
von 40 bis 120° C/in 30 Minuten
bei 120° C/30 Minuten
von 120 bis 40° C/10 Minuten, mit anschliessender Spülung.

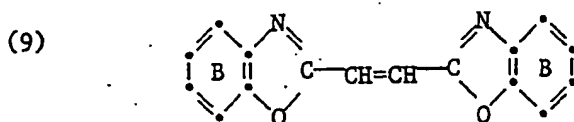
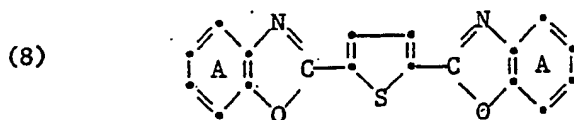
Die Menge an Aufheller (Reinsubstanz) in der Dispersion kann, je nach verwendetem Aufheller, zwischen 0,002 und 0,5 %, bezogen auf das aufzuhellende Material, schwanken.

Die Menge an Nuancierfarbstoff (reiner Farbstoff) beträgt, je nach Farbstoff und der gewünschten Nuance, etwa 0,0025 bis 2,5 %, vorzugsweise 0,025 bis 1,25 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an Aufheller (Reinsubstanz).

Als Aufheller werden vorzugsweise die üblichen Polyesteraufheller sowie Mischungen derselben verwendet, die in der Praxis gemeinsam mit Nuancierfarbstoffen appliziert werden.

Es sind dies meist Benzoxazol-, Cumarin-, Stilben-, Styryl-, Naphthalimid- und Pyren-Triazin-Aufheller.

Von den Benzoxazol-Aufhellern sind z.B. bis-Benzoxazol-, Styryl- oder Stilbenyl-benzoxazoltypen zu erwähnen, besonders Verbindungen der Formeln:

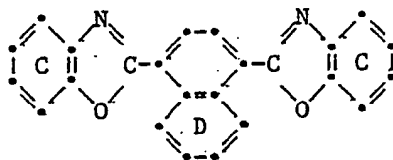


bzw.

29.06.61

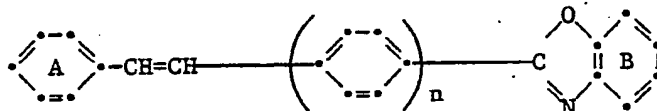
- 8 - 11 -

(10)



wobei die Ringe A, B, C und D noch einfache Reste, wie niedere Alkyl- oder Alkoxygruppen oder Chloratome enthalten können, vor allem das 2,5-bis-Benzoxazol-2-yl-thiophen, das 2,5-bis-(5-Methylbenzoxazol-2-yl)-äthylen und das 1,4-bis-Benzoxazol-2-yl-naphthalin, oder der Formel

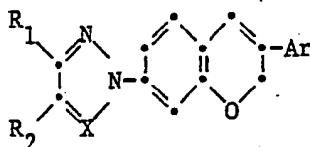
(11)



worin $n = 0$ oder 1 bedeutet und die Ringe A und B weitersubstituiert sein können, z.B. mit Alkyl, Alkoxy, Phenyl, Chlor, Cyano, Carboxy und dessen Derivate, oder der Ring A zusätzlich mit Carbalkoxyalkenyl, Pyridazyl, Pyrimidyl, Oxidiazolyl, Cyanoalkenyl substituiert sein kann, z.B. die Verbindungen: 4-Phenyl-4'-(5-t-butylbenzoxazol-2-yl)stilben, 4-Phenyl-4'-(5,8-dimethylbenzoxazol-2-yl)stilben, 5,6-Dimethyl-2-(4-methoxycarbonyl-styryl)benzoxazol, 5,6-Dimethyl-2-(4-cyanostyryl)-benzoxazol und 2-(4'-Methoxycarbonyl-stilben-4-yl)-5-methyl-benzoxazol.

Von den Cumarin-Aufhellern sind vor allem solche der Formel

(12)

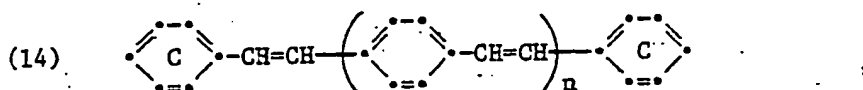
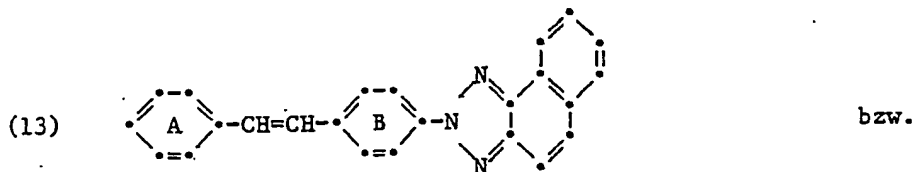


zu erwähnen, worin Ar einen Arylrest, insbesondere Phenyl- oder Pyrazolrest, R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, niederes Alkyl oder gegebenenfalls mit Chlor, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Phenyl und X Stickstoff oder CH bedeuten, insbesondere die Verbindungen 3-Phenyl-7-(3-methylpyrazol-1-yl)cumarin, 3-Phenyl-7-(3-methyl-4-phenyl-v-triazol-2-yl)cumarin, 3-(4-Chlorpyrazol-1-yl)-7-(3-methyl-4-phenyl-v-

- 8 - 12.

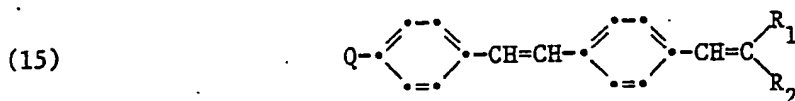
triazol-2-yl)cumarin und 3-Phenyl-7-(naphtho[1,2-d]v-triazol-2-yl)-cumarin.

Von den Stilben-Aufhellern seien erwähnt:
solche der Formeln

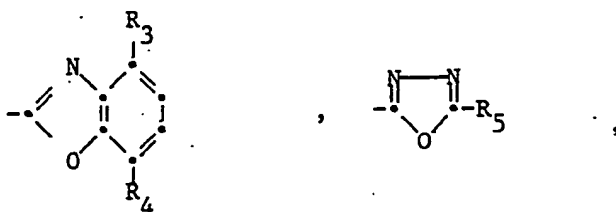


worin n die Zahl 0 oder 1 bedeutet und die Ringe A, B und C verschiedene Substituenten wie z.B. Alkyl, Alkoxy, Chlor, Cyano, Carboxy und dessen Derivate, und wenn n die Zahl 0 ist, die Ringe C unabhängig voneinander Benzoxazolyl-, v-Triazolyl-, Oxdiazolyl-, Cyanoalkenyl- oder Carbalkoxyalkenylreste tragen können, insbesondere die Verbindungen 2-Cyano-4-(naphtho[1,2-d]v-triazol-2-yl)-4'-chlorstilben, 4-(Naphtho[1,2-d]v-triazol-2-yl)-4'-methoxycarbonylstilben, 1,4-bis-(2-Cyanostyryl)benzol, 1-(2'-Cyanostyryl)-4-(4''-cyanostyryl)benzol sowie 4,4'-Di-(α -äthoxycarbonylviny)lstilben,

sowie solche der Formel



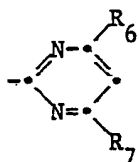
worin R_1 Cyano oder C_2-C_6 -Alkoxycarbonyl, R_2 Wasserstoff oder C_1-C_6 -Alkyl und Q einen Rest der Formel



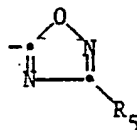
29.08.81

- 13 -

- 10 -

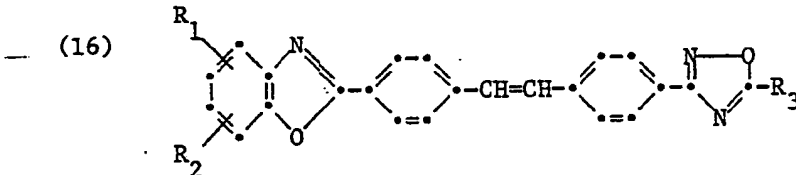


oder



bedeuten, worin R₃ Wasserstoff, Methyl, Chlor oder C₁-C₄-Alkoxy, R₄ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenoxy, R₅ unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, R₆ Wasserstoff, unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl oder unsubstituiertes C₁-C₄-Alkoxy und R₇ Wasserstoff, unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl oder unsubstituiertes C₁-C₄-Alkoxy bedeuten, sowie

solche der Formel

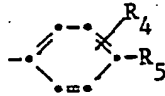


worin R₁ und R₂ gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Wasserstoff und nichtchromophore Reste der Reihe Fluor- oder Chloratome, Phenyl, niedere Alkyl- niedere Alkoxy-, niedere Dialkylamino-, niedere Trialkylammonium-, Acylaminogruppen oder gegebenenfalls funktionell abgewandelte Carboxy- oder Sulfogruppen steht, wobei zwei benachbarte Reste R₁ und R₂ zusammen auch für eine niedere Alkylengruppe, einen ankondensierten Benzolring oder eine 1,3-Dioxypropylengruppe stehen können und R₃ für geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1-18 C-Atomen, vorzugsweise mit 1-6 C-Atomen steht, die durch Halogenatome, niedere Alkoxy-, niedere Alkylmercapto-, Aryloxy-, Arylmercapto- oder Arylreste substituiert sein können, oder für eine Gruppe der Formel

29.08.61

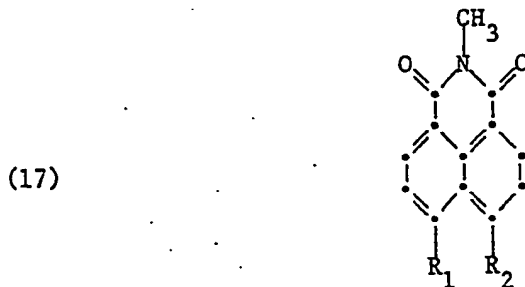
- 14 -

$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$ mit $\text{R} =$ niederes Alkyl und $n = 2$ oder 3 ,
 oder für eine Gruppe der Formel $-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$, $m = 0$ bis 5 , oder
 für einen Rest der Formel



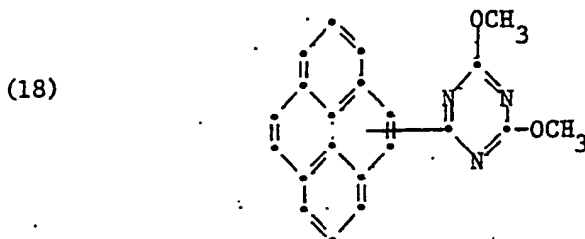
steht, worin R_4 und R_5 gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Wasserstoff und nichtchromophore Reste der Reihe Fluor- oder Chloratome, Phenyl, niedere Alkyl-, niedere Alkoxy-, (C_1-C_4) -Acylamino-gruppen oder gegebenenfalls abgewandelte Carboxy- oder Sulfogruppen bedeuten, wobei zwei benachbarte Reste R_4 und R_5 zusammen auch für eine niedere Alkylengruppe einen ankondensierten Benzolring oder eine 1,3-Dioxapropylengruppe stehen können, besonders die Verbindung worin R_1 und R_2 Wasserstoff und R_3 Methyl bedeuten.

Von den Naphthalimid-Aufhellern sind solche der Formel



worin R_1 und R_2 Wasserstoff oder Alkoxy bedeuten, zu erwähnen, insbesondere solche, worin R_1 Wasserstoff und R_2 Methoxy bedeuten oder worin R_1 und R_2 jeweils für Aethoxy stehen.

Von den Pyren-Triazin-Aufhellern sei jener der Formel



29.08.81

- 12 -
15.

erwähnt.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Farbstoffe sind bekannt (vgl DE-OS 22 01 112, 23 04 202, 23 04 203, 23 24 512, 23 33 447, 24 38 496 und 26 12 792).

Die zur Anwendung gelangende Flotte enthält neben den erfindungsgemäss verwendbaren Farbstoffen und den optischen Aufhellern vor- teilhaft zusätzlich einen oder mehrere Dispergatoren und gegebenen- falls noch Bleich-, Netz-, Stabilisier- und/oder weitere übliche Färbe- reihilfsmittel.

Als Dispergatoren kommen unter anderen in Betracht: Alkalime- tallsalze, besonders Natriumsalze, von Alkyl- oder Alkylarylsulfon- säuren und -carbonsäuren, Alkalimetallsalze, besonders Natriumsalze, von Kondensationsprodukten aus Arylsulfonsäuren mit Formaldehyd, mak- romolekulare Stoffe, welche sich zum Verflüssigen und Dispergieren eignen, Carboxylate vom Typ der polymerisierten Maleinsäure oder polymerisierten Acrylsäure und Copolymerisate aus Maleinsäure mit Allylacetat. Als Beispiele solcher Dispergatoren sind zu erwähnen: Laurylsulfat Na-Salz, Oleylsulfat Na-Salz, Oleylsulfat Diäthanol- aminsatz, Benzylnaphthalinsulfosaures Na, Di-(2-sulfo-1-naphthyl)- methan Di-Na-Salz, m-Xylolsulfosaures Na, Dodecylbenzolsulfosaures-Na- Salz, Dodecylbenzolsulfosaures Diäthanolamin, Diisopropylnaphthalin- sulfosaures Na, Di-n-butyl-naphthalinsulfosaures Na, n-Propyl-n-hexyl- naphthalinsulfosaures Na, N-Oleylmethyltaurin Na-Salz, Na-Salz des Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfosäure und Formaldehyd, Sulfanilsäure-Na-Salz, Benzolsulfosäure-Na-Salz, Cumolsulfosäure-Na- Salz, Toluolsulfosäure-Na-Salz, oxäthylierte Harzkörper, N-Polyvinyl- pyrrolidon, Sulfitcelluloseablauge (CaO-frei), Stärkeäther und Polysaccaride. Besonders bevorzugt als Dispergatoren sind aber nicht- ionogene, wasserlösliche äthoxylierte bzw. propoxylierte Fettalkohole und Alkylphenole sowie Fettalkoholpolyglykoläther, z.B. Alkanole, Alkenole (C₈-C₂₂) mit verschiedenen Mengen an Aethylenoxy- bzw. Pro-

pylenoxygruppen, Alkyl- oder Arylpolyglykoläther mit bis zu 50 Aethylenoxy- bzw. Propylenoxygruppen, etwa Octyl-, Nonyl- oder Dodecylphenolpolyglykoläther.

Die einzelnen Bestandteile können getrennt in das Behandlungsbad eingebracht werden, welches anschliessend auf den gewünschten pH-Wert eingestellt wird.

Vorzugsweise liegt jedoch eine konzentrierte, lagerstabile Stammdispersion des (der) optischen Aufheller(s) und des (der) Nuancierfarbstoffe(s) vor. Derartige Dispersionen enthalten Aufheller und Farbstoff im gewünschten Verhältnis. Sie werden durch Einbringen von Aufheller und Farbstoff, vorzugsweise gemeinsam mit einem Dispergator, in eine kleine Menge Wasser hergestellt. Vorteilhaft ist es, wenn man diese Dispersion noch einer Mahlung unterwirft (z.B. in einer Kugelmühle), um Teilchengrößen von kleiner als 10 μm , vorzugsweise kleiner als 2 μm zu erhalten.

Von dieser Stammdispersion kann dann ein Teil (berechnet auf die gewünschte Aufhellermenge im Bad) in das Behandlungsbad eingebracht werden, das gegebenenfalls noch einen Dispergator und/oder andere Hilfsmittel enthält. Nach Einstellung des gewünschten pH-Wertes können Polyesterfasern in Form von Garn, Gewebe usw., in den entsprechenden dafür geeigneten Färbeapparaturen mit der so erhaltenen Dispersion behandelt werden.

Da bleichbeständige Nuancierfarbstoffe verwendet werden, kann im Aufhellungsbad direkt gebleicht werden. Vorzugsweise gibt man hierzu der Flotte Natriumchlorit bei, säuert das Bad an und erhitzt anschliessend etwa auf Kochtemperatur.

Unter "Polyesterfasern" sind in der vorliegenden Anmeldung selbstverständlich auch Polyesterfasern in Mischgeweben, z.B. in Mischgeweben Polyester/Baumwolle zu verstehen. Die nuancierte Aufhellung

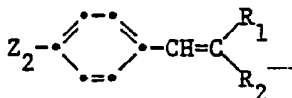
- 14 -
17.

von solchen Mischgeweben nach dem erfindungsgemässen Verfahren kann auch vorteilhaft mit dem Aufhellen des Baumwollanteils, mit dem Bleichen (z.B. mit Peroxid) und/oder den verschiedenen üblichen Ausrüstungs- und Veredelungsprozessen (z.B. Knitterfest-, wash and wear-, Weichgriff- und anderen Ausrüstungen) kombiniert werden.

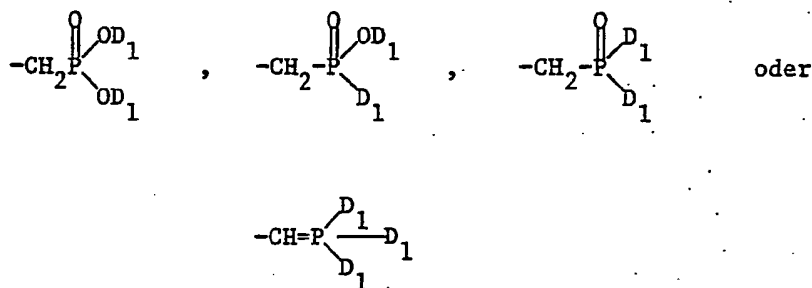
Die Aufheller der Formel (15) sind neu und können nach an sich bekannter Weise hergestellt werden, so z.B. dadurch, dass man in einem organischen Lösungsmittel und in Gegenwart basischer Kondensationsmittel eine Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel



kondensiert, worin Q, R₁ und R₂ die unter Formel (15) angegebene Bedeutung haben und von Z₁ und Z₂ das eine die OHC-Gruppe und das andere eine Gruppierung der Formel



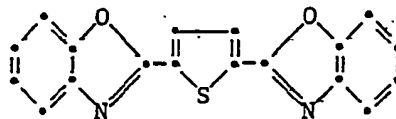
bedeuten, worin D₁ einen unsubstituierten oder substituierten Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest bedeutet.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

- 15 - 18 .

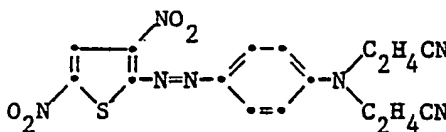
Beispiel 1: 100 g einer 20 %igen Aufhellerdispersion der Formel:

1)



werden mit 30 mg des violetten Dispersionsfarbstoffes der Formel:

2)



versetzt.

Der Nuancierfarbstoff wird für diesen Zweck vorteilhaft in 5 g der Aufhellerdispersion unter leichtem Erwärmen auf 60°C unter Rühren vorgelöst und mit weiteren 5 g Aufhellerdispersion weiterverdünnt. Diese Mischung wird mit den restlichen 90 g Aufhellerdispersion durch Rühren homogen gemischt.

40 g Polyester-Stapelgewebe-Terylene 540 (gewaschen und 20 Sekunden thermofixiert bei 180°C) werden als Gewebeband von ca. 250 x 12 cm gleichmäßig auf Spulenhülsen gewickelt und in einem HT-Färbeparat im Flottenverhältnis 1:9 mit einer Flotte behandelt, die

0,8 % Aufhellerdispersion der Formel 1, enthaltend 300 ppm des Nuancierfarbstoffes der Formel 2

1 g/l des Adduktes von 35 Äthylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol

enthält.

Die Applikation erfolgt bei einem pH-Wert von 6.5-7.5 nach folgendem Temperaturprogramm:

50 - 130°C in 20 Minuten
bei 130°C 30 Minuten.

- 18 - 19.

Danach wird die Flotte abgelassen und während 5 Minuten bei 25°C in fliessendem deionisiertem Wasser gespült.

Anschliessend wird das Gewebe 20 Minuten bei 70°C getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist einen hohen Weissgrad mit einwandfreier Egalität auf.

Beispiel 2: Ein Polyestergewebe (Terylene 540) wird auf einem HT-Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:25 mit einem wässrigen Bad folgender Zusammensetzung behandelt:

0,8 % Aufhellerdispersion der Formel 1, enthaltend 300 ppm
des Nuancierfarbstoffes der Formel 2
1 g/l des Adduktes von 35 Mol Alkylenoxid an 1 Mol
Stearylalkohol.

Die Applikation erfolgt bei einem pH-Wert von 6.5-7.5 nach folgendem Temperaturprogramm:

40 - 120°C in 30 Minuten
120°C 30 Minuten
120 - 40°C in 10 Minuten.

Danach wird das Textilgut während 20 Sekunden in fliessendem, deionisiertem Wasser gespült und bei 70°C getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist einen hohen Weissgrad mit einwandfreier Egalität auf.

Beispiel 3: Verfährt man wie in Beispiel 2 beschrieben, setzt jedoch zum Bad 2 g/l Natriumchlorit und 1 ml/l Ameisensäure (85%) hinzu.

- Nr. 20 -

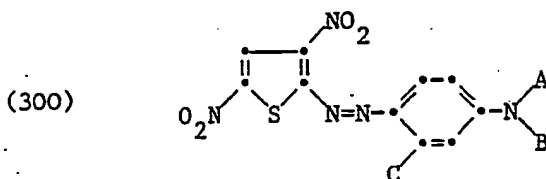
Die Applikation erfolgt bei einem pH-Wert von 3-4 nach folgendem Temperaturprogramm:

40 - 120°C in 30 Minuten
120°C 30 Minuten
120 - 40°C in 10 Minuten.

Danach wird das Textilgut während 20 Sekunden in fließendem, deionisiertem Wasser gespült und bei 70°C getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist einen hohen Weissgrad mit einwandfreier Egalität auf.

Verfährt man wie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben, verwendet aber einen Farbstoff der Formel



worin A, B und C die in der Tabelle angegebene Bedeutung haben, so erhält man Gewebe mit ebenfalls einem hohen Weissgrad und einwandfreier Egalität:

Tabelle

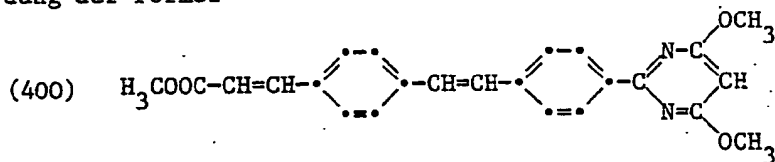
Verbindung Nr.	A	B	C
(301)	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CN	Cl
(302)	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CN	CH ₃
(303)	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H
(304)	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	H
(305)	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ OCOOC ₂ H ₅	H
(306)	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H

29.05.51

- 18 - 21.

Beispiel 4: Herstellung von Verbindungen der Formel (15).

27,5 g 2-(4-Diäthoxy-phosphorylmethylphenyl)-4,6-dimethoxy-pyrimidin und 14,3 g 4-Formylzimtsäuremethylester werden in 150 ml Dimethylformamid gelöst und innerhalb von 30 Minuten in kleinen Portionen mit 4,9 g Natriummethylat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird danach 30 Minuten bei Raumtemperatur und dann noch 2 1/2 Stunden bei 40-45°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Ameisensäure sauer gestellt und in 800 ml Wasser und Eis eingerührt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 28 g der Verbindung der Formel.



Das Produkt kristallisiert aus Toluol unter Zusatz von Bleichmitteln in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 169-170°C.

Verfährt man in analoger Weise, dann erhält man aus den entsprechenden Ausgangsstoffen die in Tabelle I aufgeführten Verbindungen der Formel

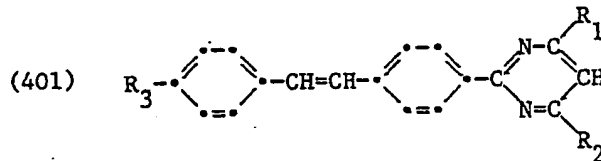


Tabelle I

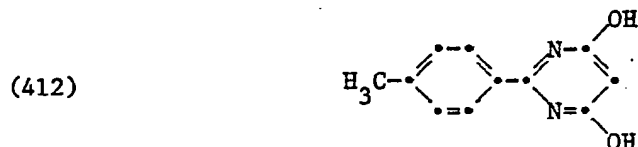
Verbindung	R ₁	R ₂	R ₃	Smp. °C
402	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	-CH=CH-COOCH ₃	191-192
403	-OC ₃ H ₇	-OC ₃ H ₇	-CH=CH-COOCH ₃	190-192
404	-CH ₃	-CH ₃	-CH=CH-COOCH ₃	193-194
405	-OCH ₃	-OCH ₃	-CH=CH-COOCH(CH ₃) ₂	126-127
406	-OCH ₃	-OCH ₃	-CH=CH-CN	218-219
407	-OC ₃ H ₇	-OC ₃ H ₇	-CH=CH-CN	188-189
408	-CH ₃	-OCH ₃	-CH=CH-COOCH ₃	175-176
409	-CH ₃	-OCH ₃	-CH=CH-CN	196-197
410	H	-CH ₃	-CH=CH-COOCH ₃	207-208
411	H	-CH ₃	-CH=CH-CN	246-248

Die als Ausgangsprodukte für die Synthese der Phosphonate benötigten in 4,6-Stellung substituierten 2-(4-Brommethylphenyl)-pyrimidine werden auf folgende Weise hergestellt.

102,3 g p-Tolylamidinhydrochlorid und 99,3 g Malonsäurediäthylester werden in 520 ml wasserfreiem Aethanol angeschlämmt. Unter gutem Rühren und Kühlung lässt man nun 323,7 g einer 30 %igen Natriummethylatlösung einfließen. Danach wird zum Rückfluss erhitzt und 4 bis 5 Stunden am Rückfluss gerührt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wird der Rückstand in 1000 ml Wasser aufgenommen, auf 80°C erhitzt und

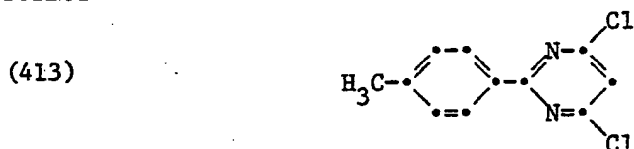
- 20 - 23.

die etwas trübe Lösung über Kieselsäure filtriert. Nach dem Abkühlen wird mit 15 %iger Salzsäure angesäuert. Der dicke Kristallbrei wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet. Man erhält 100-110 g der Verbindung der Formel



Das Produkt hat einen Schmelzpunkt von 314°C (Zersetzung).

72,6 g der Dihydroxy-Verbindung werden mit 72,6 g N,N-Dimethylanilin und 363 g Phosphoroxychlorid zum Sieden erhitzt und eine Stunde am Rückfluss gerührt. Nach Abdestillation des überschüssigen Phosphoroxychlorids wird das zurückbleibende Produkt, zur Entfernung des noch anhaftenden Phosphoroxychlorids, mit Eiswasser behandelt, danach mit Eiswasser fein gemahlen, abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und bei 40-50°C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an der Verbindung der Formel



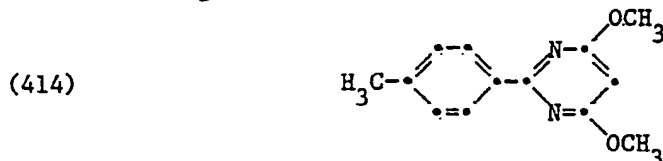
beträgt 85,9 g. Das Produkt hat einen Schmelzpunkt von 86-87°C.

156,1 g einer 30,5 %igen Natriummethylatlösung werden mit 700 ml wasserfreiem Methanol verrührt. In die Lösung werden nun innerhalb von 10 Minuten unter leichter Kühlung 95,64 g der Verbindung (413) eingetragen. Danach wird auf Rückfluss erhitzt und 4 Stunden am Sieden gehalten.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Produkt in 1000 ml Wasser eingetragen. Zur Entfernung des entstandenen Natriumchlorids wird mit Wasser fein gemahlen. Danach abfiltriert, mit

- 24 -

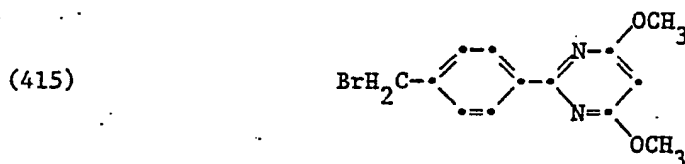
Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhält so 90,4 g der Verbindung der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 61-62°C.

115,2 g 4,6-Dimethoxy-2-(4-methylphenyl)-pyrimidin werden mit 500 ml Tetrachlormethan auf 70°C erhitzt. In die Lösung wird danach bei 70-75°C ein Gemisch aus 0,5 g Dibenzoylperoxyd, 1 g Azoisobutyronitril und 90,8 g N-Bromsuccinimid unter gleichzeitiger Bestrahlung mit einer 500 Watt Lampe innerhalb von 30 Minuten eingetragen.

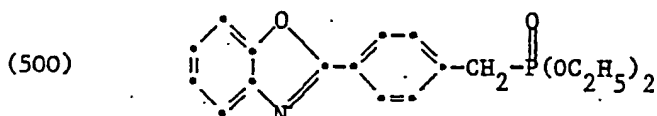
Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 1/2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Danach wird das Succinimid bei 65°C abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Man erhält 144 g Rohprodukt der Formel



Das Produkt kann durch Umkristallisation aus Aethanol/Aethylen-glykolmonomethyläther (1:1) gereinigt werden (Schmelzpunkt 132-134°C).

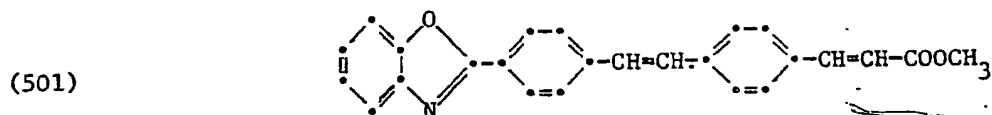
In analoger Weise werden die für die Herstellung der Verbindungen der Formel (402) bis (411) benötigten Brommethylverbindungen hergestellt.

Beispiel 5: 5,2 g des Phosphonates der Formel



- 22 - 25.

und 3,0 g 4-Formylzimtsäuremethylester werden in 30 ml Dimethylformamid unter Zugabe von 3,2 ml einer methanolischen Natrium-methylatlösung (Gehalt: 30,7 %) zugetropft, wobei die Temperatur durch Kühlung mit Eiswasser unter 45°C gehalten wird. Dann wird 2 1/2 Stunden bei 40-45°C nachgerührt, die entstandene Suspension auf 10°C abgekühlt, zuerst 67 ml Methanol, dann 94 ml Wasser zugetropft, mit 0,5 ml Essigsäure 50 % neutralisiert, nach dem Abkühlen auf 5°C das auskristallierende Produkt abgenutscht, mit etwa 200 ml Methanol/Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 70-80°C getrocknet. Nach zweimaliger Umkristallisation aus je 300 ml Chlorbenzol erhält man 3,0 g der Verbindung der Formel



als hellgelbes, grünstichiges Kristallpulver.

Schmelzpunkt: 244-245°C.

Analog wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, erhält man die Verbindungen der Formel

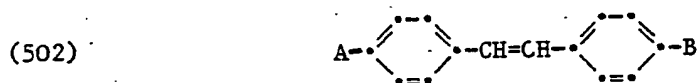
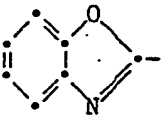
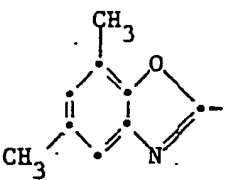
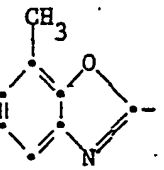
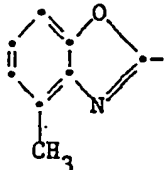
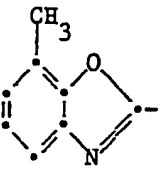
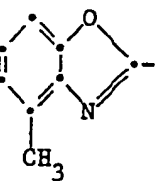
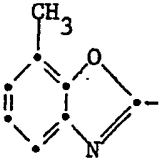
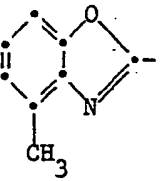
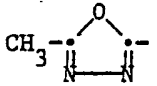
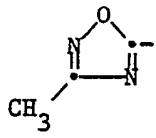
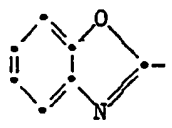


Tabelle II

Verbindung Nr.	A	B
(503)		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$
(504)		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$
(505)		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$
(506)		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$
(507)		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$
(508)		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$

- 24 - 27.

Fortsetzung Tabelle II

Verbindung Nr.	A	B
(509)	 <chem>Cc1nc2ccccc2o1</chem>	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$
(510)	 <chem>Cc1nc2ccccc2o1</chem>	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$
(511)	 <chem>Cc1ncnc1O</chem>	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$
(512)	 <chem>Cc1ncnc1O</chem>	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$
(513)	 <chem>Cc1nc2ccccc2o1</chem>	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)